

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年9月26日 (26.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/075373 A1

(51) 国際特許分類7: G02B 1/10, G09F 9/00, B32B 7/02

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02550

(22) 国際出願日: 2002年3月18日 (18.03.2002)

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2001-80691 2001年3月21日 (21.03.2001) JP

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士写真フィルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県南足柄市中沼210番地 Kanagawa (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

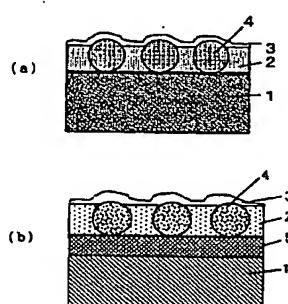
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 池山 昭弘 (IKEYAMA, Akihiro) [JP/JP]; 〒250-0123 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(54) Title: ANTIREFLECTION FILM, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 反射防止フィルムおよび画像表示装置



(57) Abstract: An antireflection film comprising a transparent substrate, at least one high-refractive index layer having a refractive index higher by 0.05 to 1.5 than that of the transparent substrate, and a low-refractive index layer having a refractive index lower by 0.05 to 2.0 than that of the high-refractive index layer is characterized in that the high-refractive index layer contains matting grains of an average size of 0.3 to 20 μ m, and the film has a haze of 10 % or less. This antireflection film has a low reflectance, is clear, has a surface of little whiteness and causes hard by interference coloring. Therefore it can be preferably used not only in an image display device such as a cathode-ray tube display device (CRT), a plasma display panel (PDP) or a liquid crystal display device (LCD) but also in a polarization plate.

[統葉有]

A1

WO 02/075373



(57) 要約:

透明基材と、該透明基材より屈折率が0.05以上1.5以下高い少なくとも1層の高屈折率層と、該高屈折率層より屈折率が0.05以上2.0以下低い低屈折率層とを有する反射防止フィルムであって、該高屈折率層中に平均粒径0.3μm以上20μm以下のマット剤粒子を含有し、フィルムのヘイス値が10%以下であることを特徴とする反射防止フィルムが提供される。この反射防止フィルムは、反射率が低く、クリアで、表面の白味が少なく、干渉による色味が低減されるので、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）や液晶表示装置（LCD）のような画像表示装置に好適に用いられ、偏光板にも用いられる。

明細書

反射防止フィルムおよび画像表示装置

技術分野

本発明は、クリアード表面の白味が少なく、干渉ムラを改良した反射防止フィルム、及びそれを用いた画像表示装置に関する。

背景技術

反射防止フィルムは一般に、陰極管表示装置（C R T）、プラズマディスプレイパネル（P D P）や液晶表示装置（L C D）のような画像表示装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するフィルムとしてディスプレイの最表面に配置される。

反射防止フィルムの形成法として、透明基材上に光学的機能層を塗布により形成する方法は、一般に知られている。反射防止のためには、透明基材の屈折率よりも低い屈折率を有する層（低屈折率層）を設ける、透明基材上に高屈折率層を設け、その上に低屈折率層を設ける、等の方法により反射率を下げることができる。このような塗布による反射防止フィルムは、連続で生産できるため、大量生産に向いている。

しかしながら、透明基材上に透明基材の屈折率よりも低い屈折率を有する層（低屈折率層）のみを有する反射防止フィルムにおいて、反射率を低減するためには低屈折率層を十分に低屈折率化する必要が生じる。例えばトリアセチルセルロースを支持体とし、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートのUV硬化被膜を低屈折率のハードコート層とする反射防止フィルムで450 nmから650 nmにおける平均反射率を1.6%以下にするためには屈折率を1.40以下にしなければならない。屈折率1.40以下の素材としては無機物ではフッ化マグネシウムやフッ化カルシウム、有機物ではフッ素含率の大きい含フッ素化合物が挙げられるが、これらフッ素化合物は凝集力がないためディスプレイの最表面に

配置するフィルムとしては耐傷性が不足していた。従って、十分な耐傷性を有するためには1.43以上の屈折率を有する化合物が必要であった。

このような問題点は、低屈折率層の下層の屈折率をあげること、即ち、前述したように、透明基材の上に高屈折率層を設け、その上に低屈折率層を設ける構成により解決することができる。例えば、特開平7-287102号公報においては、透明基材上にハードコート層を介して低屈折率層を設けた反射防止フィルムが記載されており、ハードコート層の屈折率を大きくすることにより、反射率を低減させることが記載されている。

発明の開示

しかしながら、このような高屈折率層と低屈折率層を積層した反射防止フィルムにおいては、高屈折率層とその基材の間の屈折率差により、干渉ムラが生じやすくなる。この干渉ムラは、フィルムの色ムラとして見えるため品質上の問題となる。

本発明の目的は、反射率が低く、干渉ムラが少ない反射防止フィルムもしくはその反射防止フィルムを用いた画像表示装置を提供することである。

本発明の上記目的は以下の手段により達成された。

1. 透明基材と、該透明基材より屈折率が0.05以上1.5以下高い少なくとも1層の高屈折率層と、該高屈折率層より屈折率が0.05以上2.0以下低い低屈折率層とを有する反射防止フィルムであって、

該高屈折率層中に平均粒径0.3μm以上20μm以下のマット剤粒子を含有し、フィルムのヘイス値が10%以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

2. 高屈折率層の膜厚が、マット剤粒子の平均粒径の70%以上200%以下であることを特徴とする上記1に記載の反射防止フィルム。

3. マット剤粒子のうち、高屈折率層上に頭を出す粒子の数が500個/mm²以上10000個/mm²以下であることを特徴とする上記1または2に記載の反射防止フィルム。

4. マット剤粒子のうち、高屈折率層上に頭を出す粒子の数が、800個/mm²以上4000個/mm²以下であることを特徴とする上記3に記載の反

射防止フィルム。

5. マット剤粒子に関する下記式（I）で算出される粒径分布を示すS値が、
1.5以下であることを特徴とする上記1から4のいずれかに記載の反射防止フィルム。

$$\text{式 (I)} : S = [D(0.9) - D(0.1)] / D(0.5)$$

上記式(I)中、D(0.1)、D(0.5)およびD(0.9)は、下記に定義される通りである。

D(0.1) : 体積換算粒径の積算値の10%値

D(0.5) : 体積換算粒径の積算値の50%値

D(0.9) : 体積換算粒径の積算値の90%値

6. 粒径分布を示すS値が、1.1以下であることを特徴とする上記5に記載の反射防止フィルム。

7. 高屈折率層の膜厚が、マット剤粒子の平均粒径の80%以上120%以下であることを特徴とする上記6に記載の反射防止フィルム。

8. 反射防止フィルムの高屈折率層と低屈折率層とを塗設した表面の平均表面粗さRaが、0.003μm以上0.10μm以下であることを特徴とする上記1から7のいずれかに記載の反射防止フィルム。

9. マット剤粒子の屈折率が、高屈折率層の屈折率の±0.05以内であることを特徴とする上記1から8のいずれかに記載の反射防止フィルム。

10. 高屈折率層の屈折率が、1.6以上2.0以下であることを特徴とする上記1から9のいずれかに記載の反射防止フィルム。

11. 高屈折率層の内部ヘイズが、2%以下であることを特徴とする上記1から10のいずれかに記載の反射防止フィルム。

12. 透明基材が、トリアセチルセルロースから成ることを特徴とする上記1から11のいずれかに記載の反射防止フィルム。

13. 上記1から12のいずれかに記載の反射防止フィルムを少なくとも片面に有することを特徴とする偏光板。

14. 透明基材と、該透明基材より屈折率が0.05以上高い少なくとも1層の高屈折率層と、該高屈折率層より屈折率が0.05以上低い低屈折率層を有し、

該高屈折率層中に平均粒径 0.3 μm 以上 2.0 μm 以下のマット剤粒子を含有し、かつヘイズ値が 10 %以下である反射防止フィルムを画像表示面上に有することを特徴とする画像表示装置。

図面の簡単な説明

図 1 は、反射防止フィルムの主な層構成を示す断面模式図である。

図 2 は、反射率の波長依存性の測定結果と、干渉の大きさを示す干渉幅について示した図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の反射防止フィルムの基本的な構成を図面を引用しながら説明する。

図 1 は、反射防止フィルムの主な層構成を示す断面模式図である。

図 1 の (a) に示す態様は、透明基材 1、高屈折率層 2、低屈折率層 3 の順序の層構成を有する。また、高屈折率層 2 中には、マット剤粒子 4 が含有される。

また、透明基材 1 と高屈折率層 2、低屈折率層 3 は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率 > 透明基材の屈折率

高屈折率層の屈折率 > 低屈折率層の屈折率

図 1 (a) に示されるような反射防止フィルムでは低屈折率層が下記式 (1) を満足すると反射防止効果が大きくなるので好ましい。

$$m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3 \quad \dots \dots \text{式 (1)}$$

式 (1) 中、m は正の奇数 (一般に 1) であり、 n_1 は低屈折率層の屈折率であり、 d_1 は低屈折率層の膜厚 (nm) である。

本発明において、図 1 の (b) に示すような態様も好ましい。図 1 の (b) では、透明基材 1、ハードコート層 5、高屈折率層 2、低屈折率層 3 の順序の層構成を有する。また、高屈折率層 2 中には、マット剤粒子 4 が含有される。また、ハードコート層 5 と高屈折率層 2、低屈折率層 3 は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率 > ハードコート層の屈折率

高屈折率層の屈折率>低屈折率層の屈折率

本発明の高屈折率層の屈折率は1つの値で記述されず、高屈折率層を形成する素材中に粒子が分散している屈折率不均一層であることも好ましい。この場合、層の屈折率はマトリックス部（本発明では、マット剤粒子を除いた素材からなる部分）の平均屈折率で表すこととする。高屈折率層を形成する素材の屈折率は1.50乃至2.80であることが好ましい。

高屈折率素材が、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーと、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、およびアンチモンのうちより選ばれる少なくとも一つの金属酸化物からなる粒径100nm以下の微粒子とからなる場合、微粒子の粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、光学的には均一な物質として振舞うことが、特開平8-110401号公報等に記載されている。

〔透明基材〕

透明基材としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリノルボルネン（商品名：アートン、ゼオネックス）などが挙げられる。

このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリノルボルネンが好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。

透明基材に用いるポリマー素材の屈折率は、1.4から1.7の範囲であることが好ましい。例として上記のポリマーの屈折率は、セルロースエステル類が約1.4～1.5、ポリエステル類が1.5～1.7程度である。

本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置に用いることが特に好ましい。液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。該透明基材がトリアセチルセルロースの場合、偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが用いられるため、防眩性を有

する本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上で特に好ましい。

上記のトリアセチルセルロースフィルムとしては、トリアセチルセルロースを溶剤に溶解することで調整されたトリアセチルセルロースドープを単層流延、複数層共流延の何れかの流延方法により流延することにより作成されたトリアセチルセルロースフィルムを用いることがより好ましい。特に、環境保全の観点から、トリアセチルセルロースを後述する低温溶解法あるいは高温溶解法によってジクロロメタンを実質的に含まない溶剤に溶解することで調整されたトリアセチルセルロースドープを用いて作成されたトリアセチルセルロースフィルムが好ましい。

単層のトリアセチルセルロースは、特開平7-11055号等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作成され、複数の層からなるトリアセチルセルロースは、特開昭61-94725号、特公昭62-43846号等で開示されている、いわゆる共流延法により作成される。すなわち、原料フレークをハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン等）、アルコール類（メタノール、エタノール、ブタノール等）、エステル類（蟻酸メチル、酢酸メチル等）、エーテル類（ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等）等の溶剤にて溶解し、これに必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液（ドープと称する）を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段（ダイと称する）により流延する際、単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去することからなる方法である。

上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし、技術的には、ジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素は問題なく使用できるが、地球環境や作業環境の観点では、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。

「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が5質量%未満（好ましくは2質量%未満）であることを意味する。

ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドープを調整する場合には、以下のような特殊な溶解法が必須となる。

第一の溶解法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。

まず室温近辺の温度（-10～40°C）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物を-100～-10°C（好ましくは-80～-10°C、さらに好ましくは-50～-20°C、最も好ましくは-50～-30°C）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75°C）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30～-20°C）中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを0～200°C（好ましくは0～150°C、さらに好ましくは0～120°C、最も好ましくは0～50°C）に加温すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。

まず、室温近辺の温度（-10～40°C）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度であることが好ましい。次に、トリアセチルセルロースと溶剤の混合液は、0.2 MPa～30 MPaの加圧下で70～240°Cに加熱される（好ましくは80～220°C、更に好ましく100～200°C、最も好ましくは100～190°C）。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、-10～50°Cに冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。

以上のように作製したトリアセチルセルロースフィルムは、従来の方法で作成したフィルムに比べ、加工時の切り屑が発生しにくく、より好ましい。

透明基材の光透過率は、80%以上であることが好ましく、86%以上であることがさらに好ましい。透明基材のヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。透明基材の屈折率は、1.4～1.7の範囲にあることが好ましい。

本発明の透明基材の膜厚は、10μm以上300μm以下であることが好ましい。より好ましくは20μm以上200μm以下であり、さらに好ましくは30μm以上120μm以下である。特に薄手化を要求される、携帯用の画像表示装置用の透明基材としては、60μm以下が好ましい。

透明基材には、機能性付与のため、下塗り層、帯電防止層、マット層、滑り層等を設けることも好ましい。

[ハードコート層]

本発明の反射防止フィルムでは、必要に応じて、ハードコート層をフィルム強度向上の目的で透明基材と低屈折率層の間に塗設してもよい。ハードコート層の強度は、鉛筆硬度でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが特に好ましい。また、本発明のハードコート層の屈折率は、上層もしくは透明基材の屈折率に応じて、調整することができる。この屈折率は、1.45から1.70の範囲が好ましい。

ハードコート層のバインダーに用いる化合物は、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るために、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。また、ハードコート層を高屈折率にする場合には、このモノマーの構造中に芳香族環、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄、リン、窒素の原子から選ばれた少なくとも1つを含むことも好ましい。

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレ

ート、1, 4-ジクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼンおよびその誘導体(例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)およびメタクリルアミドが含まれる。

高屈折率モノマーの例には、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が含まれる。

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エボシキ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーは、塗布後、電離放射線または熱による重合反応により硬化させる。

上記の多官能モノマーの重合反応の内、光重合開始剤を用いることは特に好ましい。光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類が含まれる。

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンが含まれる。

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1乃至15質量部の範囲で使用することが好ましく、1乃至10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。また、光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により実施することが好ましい。

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アシリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、メチロール基、活性メチレン基、およびアルコキシシリル基のような金属アルコキシド基等が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、イソシアネート化合物、テトラメトキシシランのような金属アルコキシド等を、架橋構造を導入するために添加して用いることもできる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋基を有する化合物は塗布後熱などによって架橋させる必要がある。

更にハードコート層には、膜の硬化強度を高めるための無機微粒子を添加してもよい。無機微粒子としては平均粒子サイズが0.5 μm 以下のものが好ましく、0.2 μm 以下のものが特に好ましい。

無機微粒子としては、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、二酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子があげられ、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子が特に好ましい。これらの微粒子は、塗布液中の安定性、膜強度の強化のために、表面処理されていることも好ましい。

また、ハードコート層の屈折率を高めることもできる。このためには、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも一つの金属酸化物からなる粒径100 nm以下、好ましくは50 nm以下の微粒子を含有することが好ましい。微粒子の例としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITO等が挙げられる。

また、ハードコート層に導電性を持たせることも好ましい。このためには、導

電性無機微粒子を添加することが好ましい。導電性無機微粒子の粒径は、500 nm以下、好ましくは100 nm以下、特に好ましくは50 nm以下とするとよい。導電性無機微粒子は、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛および窒化チタンが含まれる。酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。導電性無機微粒子は、これらの金属の酸化物または窒化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、P、S、B、Nb、In、Vおよびハロゲン原子が含まれる。酸化錫および酸化インジウムを用いる場合、その導電性を高めるために、Sb、P、B、Nb、In、Vおよびハロゲン原子を添加することが好ましい。導電性無機微粒子としては、Sbを含有する酸化錫（ATO）およびSnを含有する酸化インジウム（ITO）が特に好ましい。ATO中のSbの割合は、3乃至20質量%であることが好ましい。ITO中のSnの割合は、5乃至20質量%であることが好ましい。

ハードコート層に添加する上記の各種無機微粒子の添加量は、ハードコート層の全質量の1.0乃至9.0質量%であることが好ましく、2.0乃至8.0質量%であると更に好ましく、3.0乃至6.0質量%が特に好ましい。また、ハードコート層の厚さは1乃至15 μm あることが好ましい。

[高屈折率層]

本発明においては、反射率の低減のために、透明基材上もしくはハードコート層を付与した透明基材上に、高屈折率層が設けられる。そして本発明の高屈折層の屈折率は、透明基材より、0.05以上1.5以下高く設定される。

高屈折率層の屈折率は、1.55乃至2.30であることが好ましく、1.57乃至2.10であることがさらに好ましく、1.60乃至2.00であることが特に好ましく、1.62乃至1.90であることが最も好ましい。

高屈折率層の厚さは、0.05 μm 乃至50 μm であることが好ましく、0.1 μm 乃至20 μm であることがさらに好ましく、0.3 μm 乃至10 μm であることが最も好ましい。

本発明の高屈折率層は、ハードコート層としての機能を有してもよく、ハードコート層と同等の強度が付与されていることが好ましい。高屈折率層の強度は、鉛筆硬度でH B以上であることが好ましく、H以上であることがさらに好ましく、2 H以上であることが特に好ましい。

本発明の高屈折率層は、無機微粒子とポリマーとを含むことが好ましい。

高屈折率層のバインダーに用いる化合物は、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。バインダーポリマーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るために、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。また、高屈折率にするために、このモノマーの構造中に芳香族環、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄、リン、窒素の原子から選ばれた少なくとも1つを含むことも好ましい。

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ジクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサンテトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが含まれる。

高屈折率モノマーの例には、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェ

ニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が含まれる。

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エボシキ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。

本発明の高屈折率層は架橋しているポリマーをバインダーとして用いることも好ましい。架橋構造は、ポリマーに皮膜形成能を付与して層の強度を強化する機能を有する。

架橋しているポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン（飽和炭化水素）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ボリアミン、ボリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖およびポリウレア主鎖が好ましく、ポリオレフィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。

また、架橋しているポリマーに、カルボン酸基（カルボキシル）、スルホン酸基（スルホ）およびリン酸基（ホスホノ）等のアニオン性基を有することも好ましい。なかでも、アニオン性基としては、スルホン酸基およびリン酸基が好ましい。また、アニオン性基は、塩の状態であってもよい。アニオン性基を有するポリマーは、主鎖内に架橋している構造を有することが好ましい。アニオン性基は、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。

ポリマーには、その他の繰り返し単位（アニオン性基も架橋構造もない繰り返し単位）が含まれていてもよい。その他の繰り返し単位としては、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位およびベンゼン環を有する繰り返し単位が好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、アニオン性基と同様に、無機微粒子の分散状態を維持する機能を有する。

アニオン性基を有するモノマー、およびアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは市販のモノマーを用いてよい。

好ましく用いられる市販のアニオン性基を有するモノマーとしては、KAYAMAR PM-21、PM-2（日本化薬（株）製）、Antox MS-60、MS-2N、MS-NH4（日本乳化剤（株）製）、アロニックス M-5000、M-6000、M-8000 シリーズ（東亞合成化学工業（株）製）、ピスコート#2000 シリーズ（大阪有機化学工業（株）製）、ニューフロンティア GX-8289（第一工業製薬（株）製）、NK エステル CB-1、A-SA（新中村

化学工業（株）製）、AR-100、MR-100、MR-200（第八化学工業（株）製）などがあげられる。

また、好ましく用いられる市販のアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーとしてはDMAA（大阪有機化学工業（株）製）、DMAEA, DMA PAA（興人（株）製）、ブレンマーQA（日本油脂（株）製）、ニューフロンティアC-1615（第一工業製薬（株）製）などがあげられる。

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーは、塗布後、電離放射線または熱による重合反応により硬化させる。

ポリマー生成のための重合反応は、光重合反応または熱重合反応を用いることができる。特に光重合反応が好ましい。

重合反応のため、重合開始剤を使用することが好ましい。例えば、前述した熱重合開始剤、及び光重合開始剤が挙げられる。

上記の多官能モノマーの重合反応の内、光重合開始剤を用いることは特に好ましい。光重合開始剤の例には、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよびチオキサントン類が含まれる。光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンが含まれる。

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1乃至1.5質量部の範囲で使用することが好ましく、1乃至10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。

光重合反応は、高屈折率層の塗布および乾燥後、紫外線照射により実施することが好ましい。

重合開始剤として、市販の重合開始剤を使用してもよい。重合開始剤に加えて、重合促進剤を使用してもよい。重合開始剤と重合促進剤の添加量は、モノマーの全量の0.2乃至1.0質量%の範囲であることが好ましい。

塗布液（モノマーを含む無機微粒子の分散液）を加熱して、モノマー（またはオリゴマー）の重合を促進してもよい。また、塗布後の光重合反応の後に加熱し

て、形成されたポリマーの熱硬化反応を追加処理してもよい。

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、メチロール基、活性メチレン基、およびアルコキシシリル基のような金属アルコキシド基等が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、イソシアネート化合物、テトラメトキシシランのような金属アルコキシド等を、架橋構造を導入するために添加して用いることもできる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。

また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋基を有する化合物は、塗布後熱などによって架橋させることができる。

本発明の高屈折率層では、上記のバインダー中に、屈折率の調節のために無機微粒子を添加することが好ましい。このために用いられる粒子は、金属の酸化物または硫化物を用いることが好ましい。金属の酸化物または硫化物の例には、二酸化チタン（例、ルチル、ルチル／アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造）、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化アンチモン、ITOおよび硫化亜鉛等があげられる。酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または硫化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、PおよびSが含まれる。

高屈折率層に用いる無機微粒子は、屈折率が1.50乃至2.80であることが好ましく、1.60乃至2.80であることがさらに好ましい。

上記の高屈折の無機微粒子の他に、層の強度向上や帯電防止能を付与するため

に、他の微粒子を含むこともできる。このような無機微粒子としては二酸化ケイ素粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリンおよび硫酸カルシウム粒子等があげられる。

本発明では上記の無機微粒子を表面処理して用いてもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウムおよび酸化鉄が含まれる。アルミナおよびシリカが好ましい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、有機リン酸及びその塩、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。二種類以上の表面処理を組み合わせて実施してもよい。以上を組み合わせて処理されていても構わない。

無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましい。

無機微粒子の1次粒子の重量平均径は、1乃至100nmであることが好ましく、1乃至70nmであることがさらに好ましく、1乃至50nmであることが最も好ましい。

塗布層中の無機微粒子は2次粒子として存在していてもよい。2次粒子の重量平均径は、1乃至500nmであることが好ましく、5乃至200nmであることがより好ましく、10乃至100nmであることがさらに好ましい。無機微粒子の平均粒径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。

無機微粒子の比表面積は、10乃至400m²/gであることが好ましく、20乃至200m²/gであることがさらに好ましく、30乃至150m²/gであることが最も好ましい。

無機微粒子の添加量は、高屈折率層の全質量の10乃至90質量%であることが好ましく、20乃至80質量%であると更に好ましく、30乃至70質量%が特に好ましい。

二種類以上の無機微粒子を高屈折率層内で併用してもよい。

高屈折率層には、比較的屈折率が高いポリマーを用いることも好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリカーボネー

ト、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状（脂環式または芳香族）イソシアネートとポリオールとの反応で得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状（芳香族、複素環式、脂環式）基を有するポリマーや、フッ素以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、屈折率が高い。二重結合を導入してラジカル硬化を可能にしたモノマーの重合反応によりポリマーを形成してもよい。

被膜形成能を有する有機金属化合物から、高屈折率層を形成してもよい。有機金属化合物は、適当な媒体に分散できるか、あるいは液状であることが好ましい。有機金属化合物の例には、金属アルコレート（例、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ-*i*-ブロボキシド、チタンテトラ-*n*-ブロボキシド、チタンテトラ-*n*-ブトキシド、チタンテトラ-*sec*-ブトキシド、チタンテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-ブロボキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-ブロボキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブロボキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシド）、キレート化合物（例、ジーアソブロボキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジーブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジーエトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-ブロボキシドモノエチルアセトアセテート、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテート）、有機酸塩（例、炭酸ジルコニールアンモニウム）およびジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーが含まれる。

本発明の高屈折率層においては、高屈折率層中にマット剤粒子を添加することにより、表面凹凸による散乱、内部散乱等の効果が生じ、高屈折率層の下の基材と、高屈折率層の屈折率差による高屈折率層内での光学干渉の影響を減ずることができる。粒子を有しない高屈折率層では、高屈折率層と透明基材との屈折率差による光学干渉のために、反射率の波長依存性に基づく反射率の大きな振幅が見

られ、結果として反射防止効果が悪化し、同時に色むらが発生してしまう。しかし、本発明の反射防止フィルムでは、マット剤粒子の添加によってこれらの問題が解決されている。また、粒子を添加した時の表面の凹凸により、他の物品との接触による傷つきを抑える効果も見られる。

しかしながら、本発明の反射防止フィルムは、粒子の添加によりヘイズ値が10%を超えると、透過、反射光の散乱により、強い光のもとで、白っぽく見え、クリア一性が低下してしまう。また、マット剤粒子の添加による表面凹凸構造のため、このフィルムが画像表示装置の表面に設けられた場合、表面凹凸構造によるレンズ効果により、画素が拡大され、ぎらついて見える。このため、ヘイズ値を10%以下、より好ましくは7%以下、特に好ましくは5%以下、最も好ましくは3%以下とする。

本発明で用いられるマット剤粒子の粒子径は、平均粒子径で、0.3μm以上20μm以下、より好ましくは0.3μm以上10μm以下、特に好ましくは0.5μm以上5μm以下である。

本発明の高屈折率層にマット剤粒子を添加する場合、表面凹凸を小さくし、ヘイズ値を抑えるために、高屈折率層の膜厚を、マット剤粒子の平均粒子径の70%以上200%以下にすることが好ましい。膜厚がマット剤粒子の平均粒径より大きくなる場合は、マット剤粒子の粒径分布を広くし、粒径の大きい粒子が含まれるようにする。より好ましい膜厚は、マット剤粒子の平均粒径の75%以上180%以下であり、さらに好ましくは80%以上150%以下であり、特に好ましくは80%以上120%以下である。

本発明の反射防止フィルム表面の面内の中心線平均表面粗さRaは、0.003μm以上0.10μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.005μm以上0.08μm以下であり、特に好ましくは0.007μm以上0.05μm以下であり、最も好ましくは0.008μm以上0.04μm以下である。この表面粗さは、3次元表面粗さ計、原子力顕微鏡、レーザー干渉顕微鏡等の方法により測定することができる。

本発明のマット剤粒子は、高屈折率層の表面に頭を出し、該表面に凹凸を付与することにより、高屈折率層内の干渉ムラを抑えて、色ムラ等を抑制することができる。

できる。このとき、凹凸の密度が少ないと、表面凹凸のレンズ効果によるギラツキが悪化する。また、マット剤粒子密度が多すぎると、表面散乱により、白っぽくなる。したがって、表面に頭を出すマット剤粒子の数は、5000個/mm²以上100000個/mm²以下であることが好ましい。より好ましくは、7000個/mm²以上50000個/mm²以下、特に好ましくは8000個/mm²以上40000個/mm²以下である。このような表面に頭を出すマット剤粒子の数は、光学顕微鏡、電子顕微鏡等で表面を撮影し、マット剤粒子の凸部の数を数えることにより算出することができる。

本発明のマット剤粒子の粒径分布はできるだけ狭いことが、表面に均一かつ密にマット剤粒子の凹凸を形成させることができるので、より好ましい。

粒径分布を示すのに、下記式(I)で算出されるS値が挙げられる。このS値が小さいほど、粒径分布が狭い粒子である。

$$\text{式 (I)} : S = [D(0.9) - D(0.1)] / D(0.5)$$

上記式(I)中、D(0.1)、D(0.5)およびD(0.9)は、下記に定義される通りである。

D(0.1) : 体積換算粒径の積算値の10%値

D(0.5) : 体積換算粒径の積算値の50%値

D(0.9) : 体積換算粒径の積算値の90%値

本発明のマット剤粒子においては、S値は1.5以下であることが好ましい。より好ましくは、1.3以下、特に好ましくは1.1以下である。

また、粒径分布が狭いS=1.1以下のマット剤粒子の場合は、高屈折率層の膜厚は、マット剤粒子の平均粒径の80%以上120%以下が特に好ましい。

粒径分布はコールターカウンター法や遠心沈降法、レーザー回折・散乱法、電子顕微鏡観察法等により測定できる。本発明における粒径及び粒径分布は体積換算粒径（粒子の体積と同体積の球の直径）で示している。測定機としては、マルバーン社のマスターサイザー、コールター社のコールターカウンターN4等を用いることができる。

本発明のマット剤粒子としては、樹脂または無機化合物の粒子を用いることができる。例えば、シリカ粒子やTiO₂粒子、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、架

橋ポリアクリル粒子、架橋ボリスチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子、フェノール樹脂粒子、レゾルシノール樹脂粒子、ポリアミド樹脂粒子、ポリイミド樹脂粒子などが好ましく用いられる。また、粒子の形状としては、真球、不定形、のいずれも使用できる。異なる2種以上の粒子を併用してもよい。

本発明のマット剤粒子の屈折率は、1.5以上2.7以下であることが好ましい。より好ましくは1.55以上2.2以下、特に好ましくは1.60以上2.0以下、最も好ましくは1.62以上1.90以下である。

本発明のマット剤粒子の屈折率は、マット剤粒子とバインダー間の散乱を減らすために、高屈折率層の屈折率の±0.05以内であることが望ましい。より好ましくは±0.03以下、特に好ましくは±0.02以下である。

なお、本発明で言う高屈折率層の屈折率とは、高屈折率層を構成する素材（バインダーポリマー、無機微粒子、マット剤粒子等）のうちマット剤粒子を除いた素材で形成した層の屈折率を指す。

また、バインダー/マット剤粒子間の散乱による、高屈折率層内の内部ヘイズは、2%以下であることが好ましい。より好ましくは1.5%以下、特に好ましくは、1%以下である。このような内部ヘイズは、マット剤を含有した高屈折率層上に、同じ屈折率のマット剤を含まない層を付与し、表面散乱を消失させることにより見積もることができる。

〔低屈折率層〕

本発明における低屈折率層は、熱または電離放射線により架橋する含フッ素化合物、無機もしくは有機の微粒子、バインダー等から形成することが好ましく、粒子間もしくは粒子内部に空隙を有する層、ゾルゲル法による低屈折率層等も用いることができる。

低屈折率層の屈折率は、低ければ反射防止性能が良化するため好ましいが、低屈折率層の強度付与の観点では困難となる。このバランスを考えると、低屈折率層の屈折率は1.30乃至1.50であることが好ましく、1.35乃至1.49であることがさらに好ましい。また、低屈折率層の屈折率は、高屈折率層より、

0.05以上2.0以下の範囲で低いことが必要である。

低屈折率層に用いられる架橋性のフッ素高分子化合物としてはパーカルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロー-1, 1, 2, 2-テトラデシル）トリエトキシシラン）等の他、含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーを構成単位とする含フッ素共重合体が挙げられる。

含フッ素ポリマーは、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの重合反応により合成することが好ましい。含フッ素モノマーの具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーカルオロー-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類、パーカルオロポリエーテルおよびその誘導体等が挙げられる。これらの中から、一つまたは複数のモノマーを任意の比率で組み合わせて、（共）重合により目的の含フッ素ポリマーを得ることができる。

また、上記含フッ素モノマーと、フッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体を含フッ素ポリマーとして用いてもよい。併用可能なモノマーには特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

また、含フッ素ポリマー中に、滑り性付与のため、ポリオルガノシロキサンを導入することも好ましい。これは、例えば末端にアクリル基、メタクリル基、ビ

ニルエーテル基、スチリル基等を持つポリオルガノシロキサンと上記のモノマーとの重合によって得られる。

架橋性基付与のためのモノマーとしては、グリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する（メタ）アクリレートモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート等）が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388号公報および特開平10-147739号公報で知られている。

含フッ素ポリマーとして、市販されている素材を使用することもできる。市販されているフッ素ポリマーの例としては、サイトップ（旭硝子）、テフロンAF（デュポン）、ポリフッ化ビニリデン、ルミフロン（旭硝子）、オプスター（JSR）、等があげられる。

フッ素素材による低屈折率層は、動摩擦係数0.03乃至0.15、水に対する接触角90乃至120°であることが好ましい。

上記のフッ素素材による低屈折率層中に無機微粒子を用いることは、強度改良の点で好ましい。無機微粒子としては非晶質のものが好ましく用いられ、金属等の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなることが好ましく、なかでも酸化物が特に好ましい。これら無機化合物を構成する金属等の原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。二種類の金属等を含む無機化合物を用いてもよい。特に好ましい無機化合物は、二酸化ケイ素、すなわちシリカである。

該無機微粒子の平均粒径は、0.001乃至0.2μmであることが好ましく、0.005乃至0.05μmであることがより好ましい。微粒子の粒径はなるべく均一（単分散あるいは実質上単分散）であることが好ましい。

該無機微粒子の添加量は、低屈折率層の全質量の5乃至90質量%であることが好ましく、10乃至70質量%であると更に好ましく、10乃至50質量%が

特に好ましい。

該無機微粒子は表面処理を施して用いることも好ましい。表面処理法としてはプラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理とカップリング剤を使用する化学的表面処理があるが、カップリング剤を使用する化学的表面処理が好ましい。カップリング剤としては、オルガノアルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。該無機微粒子がシリカの場合はシランカップリング処理が特に有効である。

低屈折率層として、無機もしくは有機の微粒子を用い、微粒子間または微粒子内にミクロボイドを形成した層を用いることも好ましい。

粒子間のミクロボイドは、微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより形成することができる。なお、粒径が等しい（完全な単分散の）球状微粒子を最密充填すると、26体積%の空隙率の微粒子間ミクロボイドが形成される。粒径が等しい球状微粒子を単純立方充填すると、48体積%の空隙率の微粒子間ミクロボイドが形成される。実際の低屈折率層では、微粒子の粒径の分布や粒子内ミクロボイドが存在するため、空隙率は上記の理論値からかなり変動する。

空隙率を増加させることで、低屈折率層の屈折率を低下させることができる。また、微粒子を積み重ねてミクロボイドを形成するのと、微粒子の粒径を調整することで、粒子間ミクロボイドの大きさも適度の（光を散乱せず、低屈折率層の強度に問題が生じない）値に容易に調節できる。さらに、微粒子の粒径を均一にすることで、粒子間ミクロボイドの大きさも均一である光学的に均一な低屈折率層を得ることができる。これにより、低屈折率層は微視的にはミクロボイド含有多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視的には均一な膜にすることができる。

粒子間ミクロボイドは、微粒子およびポリマーによって低屈折率層内で閉じていることが好ましい。閉じている空隙には、低屈折率層表面に開かれた開口と比較して、低屈折率層表面での光の散乱が少ないとの利点もある。

ミクロボイドを形成することにより、低屈折率層の巨視的屈折率は、低屈折率層を構成する成分の屈折率の和よりも低い値になる。層の屈折率は、層の構成要素の体積当りの屈折率の和になる。微粒子やポリマーのような低屈折率層の構成成分の屈折率は1よりも大きな値であるのに対して、空気の屈折率は1.00で

ある。そのため、ミクロボイドを形成することによって、屈折率が非常に低い低屈折率層を得ることができる。

微粒子の平均粒径は、0.5乃至200nmであることが好ましく、1乃至100nmであることがより好ましく、3乃至70nmであることがさらに好ましく、5乃至40nmの範囲であることが最も好ましい。微粒子の粒径は、なるべく均一（単分散）であることが好ましい。

無機微粒子は、金属等の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物であることが好ましく、なかでも酸化物またはハロゲン化物であることがさらに好ましく、酸化物またはフッ化物であることが最も好ましい。これら無機化合物を構成する金属等の原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、PbおよびNiが好ましく、Mg、Ca、BおよびSiがさらに好ましい。また、無機微粒子は、非晶質であることが好ましい。二種類の金属等を含む無機化合物を用いてもよい。特に好ましい無機化合物は、二酸化ケイ素、すなわちシリカである。

無機微粒子内ミクロボイドは、例えば、粒子を形成するシリカの分子を架橋させることにより形成することができる。シリカの分子を架橋させると体積が縮小し、粒子が多孔質になる。

ミクロボイドを有する（多孔質）無機微粒子は、ゾルーゲル法（特開昭53-112732号、特公昭57-9051号の各公報記載）または析出法（APPLIED OPTICS、27、3356頁（1988）記載）により、分散物として直接合成することができる。また、乾燥・沈澱法で得られた粉体を、機械的に粉碎して分散物を得ることもできる。市販の多孔質無機微粒子（例えば、二酸化ケイ素ゾル）を用いてもよい。

ミクロボイドを有する無機微粒子は、低屈折率層の形成のため、適当な媒体に分散した状態で使用することが好ましい。分散媒としては、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール）およびケトン（例、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン）が好ましい。

有機微粒子は、モノマーの重合反応（例えば乳化重合法）により合成されるボ

リマー微粒子であることが好ましい。この有機微粒子も非晶質であることが好ましい。有機微粒子のポリマーはフッ素原子を含むことが好ましい。ポリマー中のフッ素原子の割合は、35乃至80質量%であることが好ましく、45乃至75質量%であることがさらに好ましい。また、有機微粒子内に、例えば、粒子を形成するポリマーを架橋させ、体積を縮小させることによりミクロポイドを形成させることも好ましい。粒子を形成するポリマーを架橋させるためには、ポリマーを合成するためのモノマーの20モル%以上を多官能モノマーとすることが好ましい。多官能モノマーの割合は、30乃至80モル%であることがさらに好ましく、35乃至50モル%であることが最も好ましい。

上記有機微粒子の合成に用いられるモノマーで、含フッ素ポリマーを合成するために用いるフッ素原子を含むモノマーの例として、フルオロオレフィン類（例、フルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、バーフルオロー-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソル）、アクリル酸またはメタクリル酸のフッ素化アルキルエステル類およびフッ素化ビニルエーテル類が含まれる。

フッ素原子を含むモノマーとフッ素原子を含まないモノマーとのコポリマーを用いてもよい。

フッ素原子を含まないモノマーの例には、オレフィン類（例、エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、アクリル酸エステル類（例、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（例、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル）、スチレン類（例、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン）、ビニルエーテル類（例、メチルビニルエーテル）、ビニルエステル類（例、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル）、アクリルアミド類（例、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド）、メタクリルアミド類およびアクリルニトリル類が含まれる。

多官能モノマーの例には、ジエン類（例、ブタジエン、ペンタジエン）、多価アルコールとアクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサクリ

レート)、多価アルコールとメタクリル酸とのエステル(例、エチレングリコルジメタクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート)、ジビニル化合物(例、ジビニルシクロヘキサン、1, 4-ジビニルベンゼン)、ジビニルスルホン、ビスアクリルアミド類(例、メチレンビスアクリルアミド)およびビスマタクリルアミド類が含まれる。

ボイドを含有する低屈折率層中に、5乃至50質量%の量のポリマーを含むことが好ましい。ポリマーは、微粒子を接着し、空隙を含む低屈折率層の構造を維持する機能を有する。ポリマーの使用量は、空隙を充填することなく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。ポリマーの量は、低屈折率層の全量の10乃至30質量%であることがより好ましい。

ポリマーと微粒子を接着させることは、低屈折率層の強度付与のために好ましい。その方法としては、

- (1) 微粒子の表面処理剤にポリマーを結合させる方法、
- (2) 微粒子をコアとして、その周囲にポリマーシェルを形成する方法、および
- (3) 微粒子間のバインダーとして、ポリマーを使用する方法、

を好ましく挙げることができる。

上記(1)の表面処理剤に結合させるポリマーは、(2)のシェルポリマーまたは(3)のバインダーポリマーであることが好ましい。

上記(2)のポリマーは、低屈折率層の塗布液の調製前に、微粒子の周囲に重合反応により形成することが好ましい。

上記(3)のポリマーは、低屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗布と同時または塗布後に、重合反応により形成することが好ましい。

(1)～(3)の内、二種類または三種類を組み合わせて、実施することが好ましく、(1)と(3)の二種類の組み合わせ、または(1)～(3)の三種類の組み合わせで実施することが特に好ましい。

上記の方法については、特開平11-6902号公報等に詳しく記載されている。

また、低屈折率層の素材として、オルガノシラン等有機金属化合物の加水分解

部分縮合物（いわゆるゾルゲル膜）も好ましい。このうちオルガノシランの加水分解部分縮合物が屈折率が低くかつ膜強度も強く好ましく、より好ましくは光硬化性のオルガノシランの加水分解部分縮合物である。

オルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 α -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -アグリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 α -アミノプロピルトリメトキシシラン、 α -トリメトキシリルプロピルイソシアネート、 α -メルカブトプロピルトリメトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、 α -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメチルトリエトキシシラン、 α -メルカブトプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

また異なる2種以上のオルガノシランを混合して用いることも普通に行われ、硬さ、脆性、の調節、および官能基導入の目的で適宜調節されることが好ましい。

オルガノシランの加水分解縮合反応は無溶媒でも、溶媒中でも行うことができる。溶媒としては有機溶媒が好ましく、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどを挙げることができる。

加水分解縮合反応は触媒存在下で行われることが好ましい。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸類、シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸などの有機酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどの無機塩基類、トリエチルアミン、ビリジンなどの有機塩基類、トリイソブロボキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム、などの金属アルコキ

シド類、前記金属アルコキシド類と、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンなどの金属キレート化合物類、などが挙げられる。

加水分解縮合反応は、アルコキシ基1モルに対して0.3乃至2.0モル、好ましくは0.5乃至1.0モルの水を添加し、上記溶媒および触媒の存在下、25乃至100°Cで、攪拌することにより行われる。触媒の添加量はアルコキシ基に対して0.01乃至10モル%、好ましくは0.1乃至5モル%である。反応条件はオルガノシランの反応性により適宜調節されることが好ましい。

オルガノシランの加水分解物および/またはその部分縮合物、いわゆるゾルゲル成分（以後このように称する）を光硬化性とする場合は、ゾルゲル成分中に光によって反応促進剤を発生する化合物を含有していることが好ましく、具体的には光酸発生剤あるいは光塩基発生剤が好ましく、いずれもゾルゲル成分の縮合反応を促進することができる。具体的には、光酸発生剤としては、ベンゾイントシレート、トリ-(ニトロベンジル)ホスフェート、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩など、光塩基発生剤としては、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、ジ(メトキシベンジル)ヘキサメチレンジカルバメートなどを挙げることができる。このうち光酸発生剤がより好ましく、具体的にはトリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、が好ましい。これらの化合物と併用して増感色素も好ましく用いることができる。

本発明の光によって反応促進剤を発生する化合物の添加量としては、低屈折率層塗布液全固形分に対して0.1乃至15%が好ましく、より好ましくは0.5乃至5%である。

本発明のゾルゲル成分による低屈折率層には、防汚性および滑り性付与の目的で、前述の含フッ素ポリマーも好ましく併用される。含フッ素ポリマーのうち含フッ素ビニルモノマーを重合して得られるポリマーが好ましく、さらにゾルゲル成分と共有結合可能な官能基を有することが、ゾルゲル成分との相溶性および膜強度の観点で好ましい。

[反射防止フィルムの製造法、その他]

反射防止フィルムの各層またはその塗布液には、前述した成分（無機微粒子、

ポリマー、分散媒体、重合開始剤、重合促進剤)以外に、重合禁止剤、レベリング剤、増粘剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、帯電防止剤や接着付与剤を添加してもよい。

反射防止フィルムの各層は、ティップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法(米国特許2681294号明細書)により、塗布により形成することができる。二以上の層を同時に塗布してもよい。同時塗布の方法については、米国特許2761791号、同2941898号、同3508947号、同3526528号の各明細書および原崎勇次著、コーティング工学、253頁、朝倉書店(1973)に記載がある。

本発明において、干渉の大小は、反射率測定により見積もることが可能である。

ここで、反射率は、波長450nmから650nmにおける鏡面、もしくは積分球での平均反射率等の測定により実施できる。

本発明の、反射防止フィルムに、表面処理をすることもできる。このような表面処理としては、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、湿酸処理、オゾン酸化処理などが用いられる。表面処理は透明基材のみの時に実施しても良いし、反射防止フィルムの各層の塗工後に実施しても良い。特に、本発明の反射防止フィルムを偏光板に貼り付けるためには、反射防止フィルムを親水化処理することが好ましい。そのために特に好ましいのはアルカリ処理である。ここで行われる「アルカリ処理」は、本発明の防眩性反射防止フィルムが透明基材としてトリアセチルセルロース(TAC)を用い、かつLCD用途で用いられる場合、通常「けん化処理」として知られており、TACと偏光基体との接着性を持たせることができる。

アルカリ処理の方法としては、アルカリ水溶液に浸す方法であれば特に限定されない。アルカリ処理条件は反射防止フィルムの表面形状が大きく変化しない範囲で適宜調整される。アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水溶液などが使用可能であり、水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。アルカリ水溶液の濃度は、0.1~25%が好ましく、0.

5～15%がより好ましい。アルカリ処理温度は10～80°C、好ましくは20～60°Cである。アルカリ処理時間は5秒～5分、好ましくは30秒～3分である。アルカリ処理後のフィルムは酸性水で中和した後、十分に水洗いを行うことが好ましい。水洗処理後のフィルムは十分に乾燥したあとに次の工程に用いられる。

以上のようなけん化処理は、本発明の反射防止フィルムを形成した後に行っても良いし、反射防止フィルムを形成する前の透明基材の状態で行っても良いし、反射防止フィルムを形成する中間の段階で行っても良い。

また、けん化方法として、反射防止フィルムを形成した表面側の反対側のみを、片面をラミネートしてけん化する、けん化する面のみにアルカリ塗布してけん化する方法等を用いることにより、反射防止膜のはがれや、光学特性、物理特性の変化が起きないようにすることができる。

反射防止フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用する。CRT、PDP、ELD等では透明基材を有する反射防止フィルムは、粘着剤を介して透明基材側を画像表示装置の画像表示面に直接、もしくは他の機能性フィルム等を介して接着することが好ましい。

また、LCDの場合は、反射防止フィルムの透明基材側を粘着剤層を介して、偏光板の保護膜、もしくは偏光板に直接接着するか、反射防止フィルムの透明基材側を直接偏光板に接着し、反射防止面を画像表示面の最外層に設ける様に配置することが好ましい。これらの内、偏光層の2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚を本発明の反射防止フィルムを用いることが最も好ましい。本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができます。また、本発明の偏光板において反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、製造コストを低減できる。

実施例

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明は

これらに限定されるものではない。

[実施例 1]

(マット剤粒子分散液A～Lの作成)

表1に示したマット剤粒子について、メチルエチルケトン80質量部中に、マット剤粒子20質量部を添加し、ポリトロンホモジナイザーもしくは、サンドグラインダーにて、分散を行い、表1に示される分散液A～Lを作成した。作成した分散液の体積換算の平均粒径、粒径分布を示すS値は、マルバーン社のマスター サイザーにより測定した。この値を表1に示す。

(表1)

(マット剤粒子分散液内容)

	粒子種	粒子の屈折率	平均粒径(μm)	粒径分布S
分散液 A	SX-50H(架橋ポリスチレン)	1.61	0.5	0.8
分散液 B	SX-130H(架橋ポリスチレン)	1.61	1.3	1.0
分散液 C	SX-200H(架橋ポリスチレン)	1.61	2.0	0.5
分散液 D	SX-350H(架橋ポリスチレン)	1.61	3.5	0.8
分散液 E	SX-500H(架橋ポリスチレン)	1.61	5.0	0.8
分散液 F	SGP-100C(架橋ポリスチレン)	1.61	25	1.3
分散液 G	MX-150H(PMMA)	1.45	1.5	0.5
分散液 H	エポスターL15(ベンゾグアナミン)	1.68	13	1.4
分散液 I	エポスターMS(ベンゾグアナミン)	1.68	1.5	1.5
分散液 J	エポスターS6(メラミン)	1.68	0.4	1.1
分散液 K	エポスターS(メラミン)	1.68	0.2	1.2
分散液 L	エポスターMS 分級品	1.68	1.5	1.0

(高屈折率層用塗布液Aの調製)

ジベンタエリスリトールベンタアクリレートとジベンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)125g、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド(MPSMA、住友精化(株)製)125gを、439gのメチルエチルケトン/シクロヘキサン=50/50質量%の混合溶媒に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)5.0gおよび光増感剤(カヤキュア-DETX、日本化薬

(株) 製) 3. 0 g を 4 9 g のメチルエチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1. 6 0 であった。

さらにこの溶液に表 1 に示したマット剤粒子分散液 A～G を、表 2 に示したマット剤表面量になるように添加し、孔径 3 0 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して高屈折率層用塗布液 A を調製した。

(高屈折率層用塗布液 B の調製)

メチルイソブチルケトン 104. 1 g、メチルエチルケトン 61. 3 g の混合溶媒に、エアディスパで攪拌しながら平均粒径 20 nm の二酸化ジルコニウム粒子分散物含有した、ハードコート素材の M I B K 溶液 (KZ-7114、JSR (株) 製) 217. 0 g を添加した。この溶液にジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (D P H A、日本化薬 (株) 製) を添加して、この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率が 1. 6 1 となるように調整した。

さらにこの溶液に表 1 に示したマット剤粒子分散液を、表 2 に示したマット剤粒子表面量になるように添加し、孔径 3 0 μm のポリプロピレン製フィルターで高屈折率層塗布液 B を調製した。

(比較用高屈折率層用塗布液 C の調製)

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (D P H A、日本化薬 (株) 製) 250 g をメチルイソブチルケトン 439 g に溶解した。得られた溶液に、光重合開始剤 (イルガキュア 907、チバガイギー社製) 7. 5 g および光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) 5. 0 g を 49 g のメチルイソブチルケトンに溶解した溶液を加えた。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1. 5 3 であった。

さらにこの溶液に表 1 に示したマット剤粒子分散液を、表 2 に示したマット剤表面量になるように添加し、孔径 3 0 μm のポリプロピレン製フィルターで高屈折率層塗布液 C を調製した。

(低屈折率層用塗布液Dの調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7228、固体分濃度6質量%、JSR(株)製) 210gにシリカゾル (MEK-ST、平均粒径10~20nm、固体分濃度30質量%、日産化学製) 15.2gおよびメチルエチルケトン174gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Dを調製した。

(反射防止フィルム試料の作成)

80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム (TAC-TD80U、富士写真フィルム(株)製、屈折率約1.49) に、上記の高屈折率層用塗布液を表2に示した塗布量になるように、バーコーターを用いて塗布し、120°Cで乾燥の後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス(株)製) を用いて、窒素バージ時により、酸素濃度を2%以下の雰囲気下で、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層を形成した。

その上に、上記低屈折率層用塗布液Dを、バーコーターを用いて塗布し、80°Cで乾燥の後、さらに120°Cで10分間熱架橋し、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成した。作成した反射防止フィルムの試料1-A~1-Tの内容を表2に示す。

(表2)

実施例1試料内容

	高屈折率層 塗布液	高屈折率層 屈折率	マット剤粒子 分散物	平均 粒径 (μm)	高屈折率層膜厚/ マット剤粒子粒径比	表面マット剤 粒子数 (個/ mm^2)	低屈折率層 塗布液	低屈折率層 屈折率	表面粗さ R_a (μm)
本発明1-A	A	1.60	A	0.5	0.85	9000	D	1.42	0.04
本発明1-B	A	1.60	B	1.3	0.85	9000	D	1.42	0.05
本発明1-C	A	1.60	C	2.0	0.85	9000	D	1.42	0.05
本発明1-D	A	1.60	D	3.5	0.85	9000	D	1.42	0.04
本発明1-E	A	1.60	E	5.0	0.85	9000	D	1.42	0.06
本発明1-F	A	1.60	F	25	0.85	9000	—	—	—
比較例1-G	A	1.60	C	2.0	0.6	9000	D	1.42	0.18
本発明1-H	A	1.60	C	2.0	0.75	9000	D	1.42	0.10
本発明1-I	A	1.60	C	2.0	0.9	9000	D	1.42	0.08
本発明1-J	A	1.60	C	2.0	1.0	9000	D	1.42	0.01
本発明1-K	A	1.60	G	1.5	0.85	9000	D	1.42	0.05
本発明1-L	B	1.61	C	2.0	0.85	9000	D	1.42	0.05
比較例1-M	B	1.61	なし	なし	0.85	—	D	1.42	0.001
本発明1-N	B	1.61	C	2.0	0.85	4000	D	1.42	0.05
本発明1-O	B	1.61	C	2.0	0.85	6000	D	1.42	0.06
本発明1-P	B	1.61	C	2.0	0.85	18000	D	1.42	0.04
本発明1-Q	B	1.61	C	2.0	0.85	30000	D	1.42	0.03
本発明1-R	B	1.61	C	2.0	0.85	60000	D	1.42	0.05
本発明1-S	B	1.61	C	2.0	0.85	120000	D	1.42	0.04
比較例1-T	C	1.53	C	2.0	0.85	9000	D	1.42	0.04

(反射防止フィルム試料の評価)

得られた反射防止フィルム試料について、以下の項目の評価を行った。

(1) 平均反射率、干渉幅

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780 nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。

平均反射率は、450～650 nmの反射率の値を平均した値である。

また、干渉の大きさの指標として、図2に示したように、波長550 nmでの干渉の波の最大値と最小値の差をとり、この値を干渉幅とした。

(2) 各層の屈折率

各層の屈折率は反射率の測定結果より、フレネル反射による多波干渉に基づき、屈折率をフィッティングにより計算して求めた。

(3) ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001 DP（日本電色工業（株）製）を用いて測定した。

(4) 内部ヘイズ

高屈折率層塗布サンプル上に、高屈折率層と同じ屈折率のマット剤粒子を含有しない塗布液を付与し、表面凹凸を無くした時のヘイズを測定した。

(5) 色味

作成したフィルムを偏光板上にはりつけ、角度を変えて見たときの反射光の色味を目視で判定した。

- : ほとんど色味なし
- △ : わずかに色味がある
- △ : 色味がつくが、気にならない
- × : 色味変化目立つ

(6) 白味

作成したフィルムを偏光板上に貼り付け、表面の白っぽさを目視で判定した。

- : クリアーで透明度高い
- △ : かすかに白っぽい
- △ : 白っぽいが気にならない

×：白っぽく、クリア一性劣る

(7) 透過光ギラツキ

作成したフィルムを、約 200 ppi (200 ピクセル パー インチ: 1 インチ角に 200 画素がある) の高精細タイプの液晶セル上にはりつけ、透過光のギラツキを以下の基準で評価した。

○：ほとんどギラツキが見られない

△：わずかにギラツキがある

×：はっきりとギラツキがわかる

(8) スチールウール擦り

#0000 のスチールウールを用い、10 円玉の面積に 400 g の荷重をかけ、十往復した時の傷の程度で評価した。

○：傷が全く付かない。

△：少し傷がつくが、見えにくい。

×：かなり傷がつく。

(9) 鉛筆硬度

作成したフィルムを温度 25 °C、相対湿度 60 % の条件で 2 時間放置した後、JIS S 6006 が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS K 5400 が規定する鉛筆硬度評価方法に従い、500 g のおもりを用いて各硬度の鉛筆で引っ搔きを 5 回繰り返したとき、傷が全く認められなかった鉛筆のうち、最も大きい硬度の値を、フィルムの鉛筆硬度とした。

表 3 に、表 2 に示した本発明の試料および比較の試料の評価結果を示す。なお、表 2 に示した試料のうち、マット剤粒子の平均粒径が 25 μm の比較試料 1-F は、バインダー膜厚が厚すぎるため、カール、塗膜のひび割れが生じ、サンプル作成ができなかったので、表 3 には評価結果が記載されていない。

(表3)

実施例1結果

	ヘイズ (%)	内部ヘイズ (%)	平均反射率 (%)	干涉幅	色味	白味	ギラツキ	スチール ウール擦り	鉛筆硬度
本発明1-A	3.5	1.1	1.5	1.3	△	○△	○	○	H
本発明1-B	3.7	1.3	1.5	0.8	○	○△	○	○	2H
本発明1-C	3.2	1.2	1.6	0.5	○	○△	○	○	
本発明1-D	3.8	1.4	1.4	0.4	○	○△	○	○	
本発明1-E	3.6	1.3	1.5	0.3	○	○△	○	○	
比較例1-G	12.0	1.2	1.0	0	○	x	△	○	3H
本発明1-H	7.0	1.4	1.2	0.3	○	△	△	○	2H
本発明1-I	2.5	1.3	1.6	0.8	○	○	○	○	2H
本発明1-J	1.5	1.1	1.8	1.0	○△	○	○	○	2H
本発明1-K	7.0	4.0	1.5	0.5	○	△	○	○	2H
本発明1-L	2.3	0.4	1.5	0.5	○	○	○	○	2H
比較例1-M	0.3	0.1	1.8	1.5	x	○	○	x	2H
本発明1-N	1.5	0.3	1.6	0.6	○	○	△	△	2H
本発明1-O	2.0	0.4	1.6	0.5	○	○	△	○	2H
本発明1-P	2.5	0.5	1.5	0.5	○	○	○	○	2H
本発明1-Q	2.3	0.4	1.4	0.5	○	○	○	○	2H
本発明1-R	1.8	0.5	1.4	0.6	○	○	○	○	H
本発明1-S	1.5	0.4	1.4	0.5	○	○	○	○	HB
比較例1-T	4.5	2.5	2.5	0.8	○	△	○	○	H

表3に示される評価結果から、以下のことことが明らかである。

本発明の試料については、いずれも色味、白味とも良好であった。

これに対し、ヘイスの高い比較試料1-Gは、白味が悪い。また、マット剤粒子を含有しない比較試料1-Mは、色味悪く、スチールウール擦りが悪い。また、高屈折率層と基材の屈折率の差が0.04と本発明で特定される値より小さい比較試料1-Tでは、平均反射率が高く、映りこみ防止性悪い。

また、試料1-G～1-Jから、マット剤粒子の平均径に対する高屈折率層の膜厚が70%以上になる本発明試料1-Hでは白味は良化し、80%を超える本発明試料1-I、1-Jではヘイスも下がり、色味も良化することが分かる。

試料1-N～1-Sより、高屈折率層上に頭を出すマット剤粒子の数が800個/mm²以下の本発明試料1-N、1-Oではギラツキが悪化し、5000個/mm²以下の本発明試料1-Nではさらにスチールウール擦りが悪化し、マット剤粒子の数が40000個/mm²以上の本発明試料1-R、100000個/mm²以上の本発明試料1-Sとなるにつれて鉛筆硬度が低下していることが分かる。

また、高屈折率層とマット剤粒子の屈折率差が0.05以上であり、内部ヘイスが4%と高い水準にある本発明試料1-Kでは、白味が悪化している。

なお、本発明試料の高屈折率層と低屈折率層を塗設した側の表面粗さRaは、いずれも0.003μm以上0.10μm以下の範囲にあった。

[実施例2]

実施例1の高屈折率層塗布液Bにおいて、表1に示したマット剤粒子分散液H～Lを、表4に示したマット剤粒子表面量（高屈折率層上に頭を出すマット剤粒子の数）になるように添加し、孔径30μmのポリプロピレン製フィルターでろ過し、高屈折率層用塗布液を調製した。

それ以外は実施例1と同様にし、表4に示した反射防止フィルムの試料を作成した。試料2-Bから2-G、2-Jから2-Mは、マット剤添加量一定で行っているが、S=1.5とマット剤の粒径分布の広い2-Bから2-Gは、高屈折率層の膜厚の増加とともに、表面に出るマット数が減少しているのに対し、S=1.0と粒径分布の狭い2-Jから2-Mは、高屈折率層の膜厚の増加による表面マ

ツト数の減少はほとんど無い。

表5に、表4に示した本発明試料および比較試料の評価結果を示す。

(表4)

実施例2試料内容(2)	高屈折率層 塗布液		高屈折率層 屈折率		マット剤粒子 分散物	平均粒径 (μ m)	高屈折率層膜厚／ マット剤粒子粒径比	表面マット剤 粒子数 (個/mm ²)	低屈折率層 塗布液	低屈折率層 屈折率
	高屈 折率 塗布 液	高屈 折率 屈折 率	高屈 折率 層 塗布 液	高屈 折率 屈折 率						
本発明2-A	B	1.68	H	1		1.3	1.5	9000	D	1.42
本発明2-B	B	1.68	1	1		1.5	0.9	18000	D	1.42
本発明2-C	B	1.68	1	1		1.5	1.0	15000	D	1.42
本発明2-D	B	1.68	1	1		1.5	1.1	12000	D	1.42
本発明2-E	B	1.68	1	1		1.5	1.2	9000	D	1.42
本発明2-F	B	1.68	1	1		1.5	1.5	4000	D	1.42
本発明2-G	B	1.68	1	1		1.5	2.2	1000	D	1.42
本発明2-H	B	1.68	J	0.4		1.1	9000	D	D	1.42
比較例2-I	B	1.68	K	0.2		1.1	9000	D	D	1.42
本発明2-J	B	1.68	L	1.5		0.75	12000	D	D	1.42
本発明2-K	B	1.68	L	1.5		0.85	12000	D	D	1.42
本発明2-L	B	1.68	L	1.5		1.0	12000	D	D	1.42
本発明2-M	B	1.68	L	1.5		1.1	12000	D	D	1.42
本発明2-N	B	1.68	L	1.5		1.3	12000	D	D	1.42

(表5)

実施例2結果		ヘイズ (%)	内部ヘイズ (%)	平均反射率 (%)	干渉幅	色味	白味	ギラツキ	スチール ワール擦り	鉛筆硬度
本発明 2-A	4.0	0.6	1.5	0.4	○	○△	○	○	○	3H
本発明 2-B	8.0	0.5	1.5	0.1	○	△	○	○	○	2H
本発明 2-C	6.0	0.7	1.6	0.3	○	○△	○△	○	○	2H
本発明 2-D	4.0	0.9	1.4	0.5	○	○△	△	○	○	2H
本発明 2-E	2.5	0.8	1.5	0.8	○	○	○	△	○	2H
本発明 2-F	1.5	0.6	1.0	1.0	○	○	○	△	○	3H
本発明 2-G	0.6	0.5	1.2	1.3	△	○	○	△×	○	3H
本発明 2-H	3.0	0.7	1.6	1.2	○	○	○	○	○	H
比較例 2-I	2.8	0.8	1.8	1.5	×	○	○	○	○	HB
本発明 2-J	6.0	0.7	1.5	0.1	○	○△	○	○	○	2H
本発明 2-K	3.0	0.8	1.5	0.4	○	○	○	○	○	2H
本発明 2-L	2.2	0.6	1.7	0.7	○	○	○	○	○	2H
本発明 2-M	1.5	0.6	1.8	0.9	○	○	○	○	○	3H
本発明 2-N	0.9	0.5	1.8	1.2	○△	○	○	○	○	3H

表4および表5から、以下のことが明らかである。

本発明の試料については、いずれも色味、白味とも良好であった。

これに対し、マット剤粒子の平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ を下回る比較試料2-Iは、高屈折率層の膜厚が薄いことにより、色味が悪い。

また、 $S = 1.5$ とマット剤粒子の粒径分布が大きい場合、マット剤粒子の粒径に対して高屈折率層の膜厚を大きくする必要があるが、膜厚がマット剤粒子の粒径に対して 200% 以上になる本発明試料2-Gでは、色味はやや悪化し、ギラツキも悪くなる。また、 $S = 1.0$ とマット剤粒子の分布が狭い本発明試料2-J～2-Nでは、色味、白味、ギラツキの性能がよく、特に高屈折率層の膜厚がマット剤粒子の平均径に対して $0.8 \sim 1.2$ ($80\% \sim 120\%$) の範囲で良好な性能を示す。

なお、マット剤粒子の粒径が $1.3 \mu\text{m}$ の本発明試料2-Aは、カールが大きかった。

次に、本発明試料1-P、2-Lの反射防止フィルムをアルカリ処理した後、偏光板用に切断して、反射防止偏光板を得た。この偏光板を用いて反射防止層（低屈折率層）を最表層に配置した液晶表示装置を作成したところ、反射光の色味が少なく、外光の映り込みが少なく、日中の外光下でも白味のない、視認性の良い液晶表示装置として使用することができた。

また、高精細対応 (200ppi) の液晶表示装置にこの偏光板を貼り付けたところ、ギラツキもなく、良好な視認性が得られた。

産業上の利用可能性

本発明の反射防止フィルムは、反射率が低く、干渉による色味が少なく、かつ白味およびギラツキが抑制されている。従って、このフィルムを用いることにより、色味、白味、ギラツキが良化し、しかも外光の映り込みが少ない視認性の良い画像表示装置を提供することができる。

請求の範囲

1. 透明基材と、該透明基材より屈折率が0.05以上1.5以下高い少なくとも1層の高屈折率層と、該高屈折率層より屈折率が0.05以上2.0以下低い低屈折率層とを有する反射防止フィルムであって、

該高屈折率層中に平均粒径0.3μm以上20μm以下のマット剤粒子を含有し、フィルムのヘイズ値が10%以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

2. 高屈折率層の膜厚が、マット剤粒子の平均粒径の70%以上200%以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の反射防止フィルム。

3. マット剤粒子のうち、高屈折率層上に頭を出す粒子の数が5000個/mm²以上100000個/mm²以下であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の反射防止フィルム。

4. マット剤粒子のうち、高屈折率層上に頭を出す粒子の数が、8000個/mm²以上40000個/mm²以下であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の反射防止フィルム。

5. マット剤粒子に関する下記式(I)で算出される粒径分布を示すS値が、1.5以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の反射防止フィルム。

$$\text{式 (I)} : S = [D(0.9) - D(0.1)] / D(0.5)$$

上記式(I)中、D(0.1)、D(0.5)およびD(0.9)は、下記に定義される通りである。

D(0.1) : 体積換算粒径の積算値の10%値

D(0.5) : 体積換算粒径の積算値の50%値

D(0.9) : 体積換算粒径の積算値の90%値

6. 粒径分布を示すS値が、1.1以下であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の反射防止フィルム。

7. 高屈折率層の膜厚が、マット剤粒子の平均粒径の80%以上120%以下であることを特徴とする請求の範囲第6項に記載の反射防止フィルム。

8. 反射防止フィルムの高屈折率層と低屈折率層を塗設した表面の平均表面

粗さ R_a が、 $0.003 \mu m$ 以上 $0.10 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 7 項のいずれかに記載の反射防止フィルム。

9. マット剤粒子の屈折率が、高屈折率層の屈折率の ± 0.05 以内であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 8 項のいずれかに記載の反射防止フィルム。

10. 高屈折率層の屈折率が、 1.6 以上 2.0 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 9 項のいずれかに記載の反射防止フィルム。

11. 高屈折率層の内部ヘイズが、 2% 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 10 項のいずれかに記載の反射防止フィルム。

12. 透明基材が、トリアセチルセルロースから成ることを特徴とする請求の範囲第 1 項～第 11 項のいずれかに記載の反射防止フィルム。

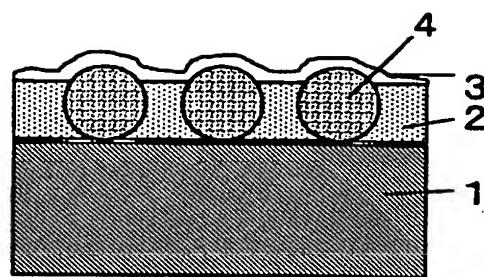
13. 請求の範囲第 1 項～第 12 項のいずれかに記載の反射防止フィルムを少なくとも片面に有することを特徴とする偏光板。

14. 透明基材と、該透明基材より屈折率が 0.05 以上高い少なくとも 1 層の高屈折率層と、該高屈折率層より屈折率が 0.05 以上低い低屈折率層を有し、該高屈折率層中に平均粒径 $0.3 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下のマット剤粒子を含有し、かつヘイズ値が 10% 以下である反射防止フィルムを画像表示面上に有することを特徴とする画像表示装置。

図 面

図 1

(a)



(b)

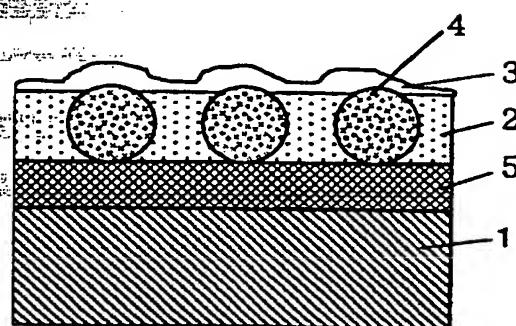
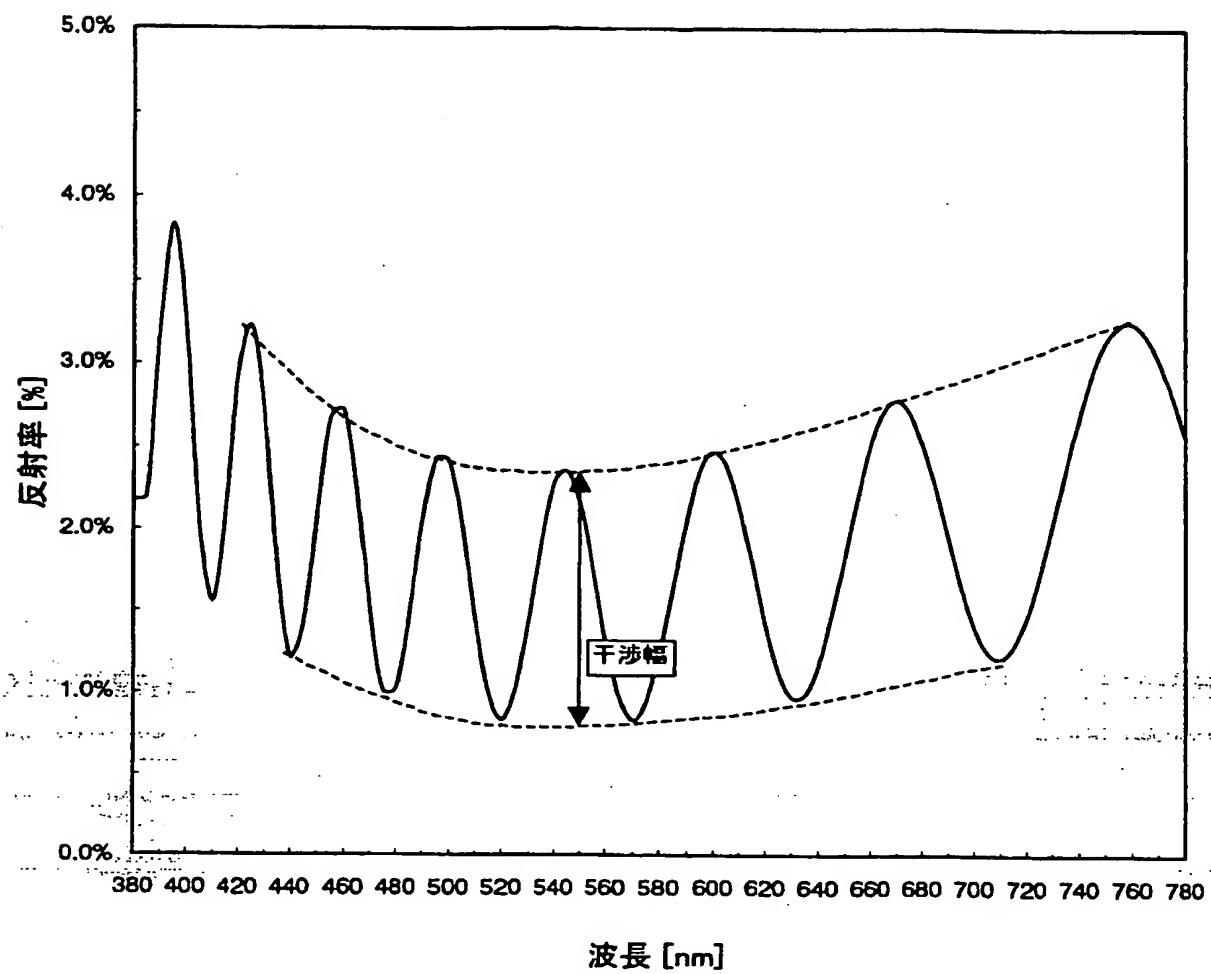


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' G02B1/10, G09F9/00, B32B7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' G02B1/10, G09F9/00, B32B7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-275404 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 October, 2000 (06.10.00), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2
Y		3-14
X	JP 2000-258606 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 September, 2000 (22.09.00), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2
Y		3-14
Y	JP 07-168006 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 July, 1995 (04.07.95), Page 2, left column, line 2 to right column, line 47 (Family: none)	1-14
Y	JP 07-92306 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 April, 1995 (07.04.95), Page 3, left column, line 9 to right column, line 23; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 April, 2002 (08.04.02)Date of mailing of the international search report
23 April, 2002 (23.04.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 G02B1/10, G09F9/00, B32B7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 G02B1/10, G09F9/00, B32B7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-275404 A (富士写真フィルム株式会社) 2000.10.06, 全文全図 (ファミリーなし)	1, 2
Y		3-14
X	JP 2000-258606 A (富士写真フィルム株式会社) 2000.09.22, 全文全図 (ファミリーなし)	1, 2
Y		3-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 08.04.02	国際調査報告の発送日 23.04.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 横井 康真 電話番号 03-3581-1101 内線 3271 

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 07-168006 A (大日本印刷株式会社) 1995. 07. 04, 2頁左欄2行～右欄47行 (ファミリー なし)	1-14
Y	JP 07-92306 A (大日本印刷株式会社) 1995. 04. 07, 3頁左欄9行～右欄23行、第1-2図 (ファミリーなし)	1-14